

540 790

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 août 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/065106 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

B29C 53/60, F02K 9/34, F16L 59/02

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/003763

(22) Date de dépôt international :

17 décembre 2003 (17.12.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/16905 31 décembre 2002 (31.12.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SNECMA PROPULSION SOLIDE [FR/FR]; Le Hail-
lan, Les Cinq Chemins, F-LE HAILLAN 33187 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BOUR-
DONCLE, Jacques [FR/FR]; 2 Rue des Mimosas,
F-33160 SAINT AUBIN DU MEDOC (FR). COUPARD,
Alain [FR/FR]; 7 Allée de l'Estivette, F-33650 LA BREDE
(FR).

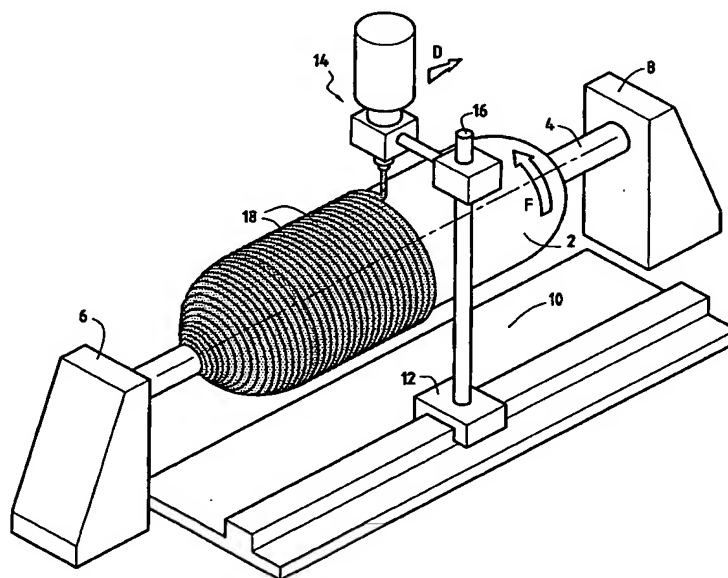
(74) Mandataires : JOLY, Jean-Jacques etc.; CABINET
BEAU DE LOMENIE, 158, rue de l'Université, F-75340
PARIS Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A THERMALLY PROTECTIVE COATING FOR A PROPULSIVE UNIT STRUCTURE

(54) Titre : PROCEDE DE REALISATION D'UN REVETEMENT DE PROTECTION THERMIQUE D'UNE STRUCTURE DE
PROPULSEUR



(57) Abstract: The invention concerns a method for making a thermally protective coating for a propulsive unit structure, consisting in: continuously measuring and mixing (14) at least one polyurethane with a mixture of polymerizing agents wherein have been previously dispersed specific fillers; coating one rotating cylindrical support surface (2) with continuous casting of a sliver (18) in adjacent turns of the mixture thus obtained; and pre-polymerizing at ambient pressure the resulting coating such that the polyurethane is sufficiently polymerized to be mechanically stressed.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/065106 A1



(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Procédé de réalisation d'un revêtement de protection thermique d'une structure de propulseur, le procédé consistant à : doser et mélanger de façon continue (14) au moins un polyuréthane avec un mélange d'agents de polymérisation dans lequel ont été préalablement dispersées des charges spécifiques ; revêtir une surface de support cylindrique (2) en rotation par la coulée en continu d'un ruban (18) en spires jointives de mélange ainsi obtenu ; et à pré-polymériser à pression ambiante le revêtement ainsi obtenu de sorte que le polyuréthane devienne suffisamment polymérisé pour être sollicité mécaniquement.

Titre de l'invention

Procédé de réalisation d'un revêtement de protection thermique d'une structure de propulseur

5

Arrière-plan de l'invention

La présente invention est relative à un procédé de réalisation d'un revêtement de protection thermique interne et/ou externe d'une structure de propulseur notamment de propulseur à propergol solide. Elle vise également un procédé de réalisation d'une structure de propulseur et la structure de propulseur ainsi réalisée.

La structure d'un propulseur à propergol solide se compose essentiellement d'une enveloppe résistante, par exemple en matériau composite, habituellement munie d'un revêtement interne de protection thermique qui doit remplir trois fonctions essentielles : protéger thermiquement l'enveloppe résistante en composite de l'agression des gaz chauds résultant de la combustion du propergol, atténuer les contraintes mécaniques engendrées par la déformation sous pression de l'enveloppe résistante pendant la phase de combustion du propergol, et assurer l'étanchéité de l'enveloppe résistante contre les fuites de gaz.

Il existe différents procédés pour appliquer les revêtements de protection thermique à l'intérieur de l'enveloppe résistante de la structure de propulseur. L'un d'entre eux consiste, à partir d'un caoutchouc élaboré par des moyens classiques de l'industrie du caoutchouc (mélangeurs à cylindre, mélangeurs internes, ...) à l'état de semi-produit non vulcanisé et de consistance visqueuse, à transformer ce caoutchouc en feuilles d'élastomère destinées à être découpées puis drapées sur un mandrin avant vulcanisation en autoclave. Les différents éléments de protection thermique ainsi réalisés sont alors désassemblés de leurs mandrins respectifs pour être assemblés sur un autre mandrin (généralement métallique et démontable) utilisé pour le bobinage filamentaire de l'enveloppe en composite sur la protection thermique ainsi constituée. Ce procédé conduit à des longs cycles de réalisation qui confèrent à cette technologie un coût de mise en œuvre particulièrement élevé. En effet, il nécessite un nombre important d'outillages et présente en outre une

succession d'opérations discontinues dont certaines sont manuelles. L'utilisation de plusieurs mandrins différents au cours de toutes les étapes de réalisation du procédé s'avère être également fastidieuse et rallonge la durée du cycle de réalisation.

5 Un autre type de procédé connu permet de réduire les coûts de mise en œuvre. Il consiste à recouvrir un mandrin d'une couche d'élastomère avant de former l'enveloppe résistante de la structure du propulseur par enroulement filamenteux d'un matériau composite. Selon un tel procédé, la couche d'élastomère est réalisée par dépose d'un ruban
10 extrudé sur toute la surface externe d'un mandrin en rotation. Le revêtement ainsi obtenu est alors vulcanisé en autoclave avant l'enroulement filamenteux. Bien qu'un tel procédé permette de simplifier le procédé de réalisation du revêtement interne de protection thermique, il nécessite encore l'emploi d'outillages complexes comme une extrudeuse et
15 présente donc toujours un coût de mise en œuvre élevé. En particulier, il est nécessaire de vulcaniser le revêtement afin de lui conférer les caractéristiques mécaniques et thermiques souhaitées. Cette opération de vulcanisation en autoclave s'effectue sous l'effet conjugué de la pression (généralement de l'ordre de 1 à 3 MPa) et de la température (typiquement
20 de l'ordre de 140 à 180°C). Il en résulte qu'il est nécessaire de dimensionner mécaniquement le mandrin par rapport à la pression de l'autoclave, ce qui conduit à des définitions de mandrin plus complexes que dans le cas où l'on utilise un mandrin spécifique pour l'opération d'enroulement filamenteux de la structure.

25 Par ailleurs, les revêtements souples de protection thermique font appel à des caoutchoucs (association d'ingrédients spécifiques) formulés spécialement pour assurer les trois fonctions principales mentionnées précédemment, à savoir résistance à l'ablation vis-à-vis de l'agression thermique et mécanique des gaz de combustion du propergol,
30 isolation thermique de la structure et atténuation des contraintes mécaniques. En outre, étant donné que l'optimisation des performances d'un propulseur à propergol solide passe par la réduction du poids des masses inertes (dont fait partie la protection thermique interne), il en résulte que le matériau idéal pour la réalisation de cette protection
35 thermique interne doit présenter une très bonne résistance à l'ablation vis-à-vis de l'agression thermique et mécanique des gaz de combustion

associée à une faible densité et une faible conductivité thermique. Or, les principes de formulation permettant d'obtenir d'une part une bonne résistance à l'ablation et d'autre part une faible densité généralement associée à une faible conductivité thermique sont antagonistes de sorte qu'il en résulte, dans le cas où un seul matériau est utilisé pour assurer la fonction de protection thermique, une recherche de compromis en termes de caractéristiques thermiques et ablatives. Cette recherche de compromis conduit le plus souvent à une solution qui n'est pas optimale pour les performances du propulseur. Pour pallier cet inconvénient, des solutions de protection thermique à gradient de fonction peuvent être envisagées. Ces solutions consistent à utiliser, au niveau des couches du revêtement thermiques qui sont directement exposées aux gaz de combustion, un matériau à bonne résistance à l'ablation ayant généralement une densité élevée, et, au niveau des couches sous jacentes qui ne sont pas exposées durant toute la phase de fonctionnement du propulseur, un matériau à faible densité ayant généralement une faible conductivité thermique. Cependant, ces solutions sont très rarement appliquées car génératrices de surcoûts de réalisation aussi bien au niveau de l'élaboration du caoutchouc à l'état de semi-produit non vulcanisé qu'au niveau de la réalisation proprement dite des éléments de protection thermique.

Objet et résumé de l'invention

La présente invention vise donc à pallier de tels inconvénients en proposant un procédé de réalisation d'un revêtement de protection thermique d'une structure de propulseur qui réduit considérablement les opérations de mise en œuvre afin de simplifier les cycles de réalisation et les outillages nécessaires. Ce procédé selon l'invention permet d'obtenir un revêtement remplissant de manière optimale les fonctions associées à un revêtement de protection thermique d'une structure de propulseur. L'invention vise également à proposer un procédé permettant de réaliser tout aussi bien une protection thermique interne qu'une protection thermique externe d'une structure de propulseur. L'invention vise également la réalisation d'une structure de propulseur munie d'un revêtement de protection thermique interne et/ou externe tel qu'obtenu par le procédé, ainsi qu'une structure de propulseur ainsi réalisée.

A cet effet, il est prévu un procédé de réalisation d'un revêtement de protection thermique d'une structure de propulseur, caractérisé en ce qu'il consiste à doser et mélanger de façon continue au moins un polyuréthane avec un mélange d'agents de polymérisation dans lequel ont été préalablement dispersées des charges spécifiques, à revêtir
5 une surface de support cylindrique en rotation par la coulée en continu d'un ruban en spires jointives de mélange ainsi obtenu, et à pré-polymériser à pression ambiante le revêtement ainsi obtenu de sorte que le polyuréthane devienne suffisamment polymérisé pour être sollicité
10 mécaniquement.

De la sorte, il est possible, par rapport aux procédés précédemment décrits, de réduire de façon importante les cycles de réalisation du revêtement de protection thermique et donc les coûts de fabrication de celui-ci. En effet, les différentes étapes du procédé selon
15 l'invention peuvent être effectuées sur un seul poste de travail multifonctions et se succéder de façon continue et sans interruption en ce qui concerne les étapes de mélangeage et de coulée, et peuvent être presque entièrement automatisées.

Le mélange destiné à revêtir la surface de support se compose notamment d'un polyuréthane de type pré-polymère. De préférence, celui-ci est à terminaison isocyanate et résulte avantageusement de la réaction d'un polyéther avec du diphényl-méthane-diisocyanate. Les agents de polymérisation sont avantageusement de type amine et/ou de type polyol. De plus, on choisira de préférence des charges pulvérulentes et/ou
25 fibreuses. Les charges pulvérulentes peuvent être de type silice et/ou un trioxyde d'antimoine et/ou des composés chlorés et/ou des microballons de verres et/ou des microballons de silice et/ou des microballons acrylonitrile. Les charges fibreuses peuvent être discontinues de type aramide et/ou de type cellulosique.

Un tel mélange est remarquable en ce qu'il se présente, malgré le taux de charges important nécessaire pour assurer la fonction de protection thermique, dans un état sensiblement liquide à sa sortie d'une tête de coulée, se gélifie rapidement pour ne pas couler hors de la surface de support lors de sa dépose sur celle-ci et passe, après sa pré-
35 polymérisation à pression ambiante, à un état partiellement mais

suffisamment polymérisé pour que le revêtement puisse être sollicité mécaniquement.

En faisant varier en continu et de façon automatisée différents paramètres du procédé (tels que le taux des différents agents de polymérisation, le débit de coulée, la vitesse de rotation de la surface de support, la vitesse de déplacement de la tête de coulée), il est possible de déposer des épaisseurs variables sur des surfaces aussi bien cylindriques que sphériques. De plus, dans le cas de la réalisation d'un revêtement de protection thermique de forte épaisseur, il est également possible d'effectuer la dépose en plusieurs passages successifs tout en gardant le caractère continu et automatisé du procédé.

Les dosages du polyuréthane et des agents de polymérisation peuvent varier de façon à obtenir un premier et au moins un second mélange. Dans ce cas, et tout en gardant le caractère continu et automatisé du procédé, il est possible de réaliser un revêtement de la surface de support en superposant une coulée d'un ruban d'un premier mélange, par exemple ayant une bonne résistance à l'ablation vis-à-vis des gaz de combustion, et une coulée d'un ruban d'un second mélange, par exemple ayant une faible densité et une faible conductivité thermique.

Le procédé peut en outre comporter une étape d'usinage du revêtement pré-polymérisé à un profil extérieur voulu. Il peut également être prévu une ultime étape consistant à polymériser le revêtement pré-polymérisé par cuisson.

Le procédé de réalisation d'une structure de propulseur selon l'invention consiste à munir une enveloppe résistante d'un revêtement interne et/ou d'un revêtement externe de protection thermique réalisé selon le procédé décrit ci-dessus.

Un tel procédé peut s'appliquer à la réalisation d'une structure de propulseur dans lequel la surface de support utilisée pour la réalisation d'un revêtement interne de protection thermique est une surface externe d'un mandrin en rotation. L'enveloppe résistante du propulseur est ensuite déposée et adhésivée sur une surface externe du revêtement ainsi réalisé. Lorsque l'enveloppe résistante du propulseur est obtenue par enroulement filamenteux d'un matériau composite, cet enroulement de matériau composite est de préférence polymérisé simultanément avec la

polymérisation du revêtement par cuisson. La structure de propulseur ainsi réalisée est alors désassemblée du mandrin.

5 Ce procédé peut également s'appliquer à la réalisation d'une structure de propulseur dans lequel la surface de support utilisée pour la réalisation d'un revêtement interne de protection thermique est une surface interne de l'enveloppe résistante du propulseur. Dans ce cas, l'enveloppe résistante du propulseur qui est de préférence obtenue par enroulement filamenteux d'un matériau fibreux préimprégné sur une surface externe d'un mandrin est réalisée préalablement au revêtement.

10 Après désassemblage du mandrin de l'enveloppe ainsi obtenue, le revêtement de protection thermique interne est alors réalisé sur une surface interne de celle-ci et il est de préférence polymérisé par cuisson simultanément avec la polymérisation de l'enroulement filamenteux.

Enfin, le procédé peut s'appliquer à la réalisation d'une structure de propulseur ayant une enveloppe résistante munie d'un revêtement de protection thermique externe, seul ou en combinaison avec un revêtement de protection thermique interne. Dans ce cas, le revêtement de protection thermique externe est déposé et adhésivé sur une surface externe de l'enveloppe résistante toujours selon le même procédé.

20

Brève description du dessin

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description faite ci-dessous, en référence au dessin unique annexé qui en illustre un exemple de mise en oeuvre dépourvu de tout caractère limitatif.

25

Description détaillée d'un mode de réalisation

30 Selon l'invention, le procédé de réalisation d'un revêtement de protection thermique d'une structure de propulseur consiste essentiellement à :

a) doser et mélanger de façon continue au moins un polyuréthane avec un mélange d'agents de polymérisation dans lequel ont été préalablement dispersées des charges spécifiques ;

35

b) revêtir une surface de support cylindrique en rotation par la coulée en continu d'un ruban en spires jointives de mélange ainsi obtenu ; et

c) pré-polymériser à pression ambiante le revêtement ainsi obtenu de sorte que le polyuréthane devienne suffisamment polymérisé pour être sollicité mécaniquement.

5 Ces étapes de mise en œuvre du procédé sont réalisées à l'aide de dispositifs de réalisation de revêtements cylindriques. De tels dispositifs diffèrent des dispositifs de réalisation de revêtements de protection thermique interne connus de l'art antérieur en ce que les moyens de
10 dépôt du revêtement mettent en œuvre de simples moyens de coulée et non des moyens d'extrusion. A ce titre, ces dispositifs ne sont pas décrits en détails dans la présente demande. Typiquement, ces dispositifs se classent en deux catégories : les dispositifs qui forment un revêtement sur la surface externe d'un mandrin en rotation, l'enveloppe résistante du
15 propulseur étant postérieurement déposée et adhésivée sur le revêtement ainsi formé ; et les dispositifs qui forment un revêtement directement sur la surface interne ou la surface externe de l'enveloppe résistante du propulseur.

20 La figure unique illustre un exemple de dispositif appartenant à la première catégorie. Toutefois, la présente invention peut être mise en œuvre par des dispositifs appartenant indifféremment à l'une ou l'autre de ces deux catégories. Sur la figure, le dispositif de réalisation d'un revêtement de protection thermique comporte un mandrin 2, par exemple métallique, monté sur un arbre rotatif 4 maintenu par une poupée motrice
25 6 et un bâti mobile 8. Le mandrin 2 peut tourner en continu dans le sens de la flèche E. Un banc longitudinal 10, parallèle au mandrin 2, sert de support à un chariot 12 capable de se déplacer longitudinalement sur le banc. Une tête de coulée 14 est portée par le chariot 12 par l'intermédiaire d'un axe 16 perpendiculaire à l'axe du mandrin et du banc. Ainsi, la tête
30 de coulée 14 peut se déplacer parallèlement à l'axe du mandrin et du banc dans le sens de la flèche D. La tête de coulée 14 est reliée par l'intermédiaire de conduits et de pompes doseuses (non représentés) à différents récipients (non représentés) dans lesquels les différents composants du revêtement sont stockés.

35 L'étape a) du procédé selon l'invention consiste à préparer de façon continue le mélange contenant du polyuréthane destiné à former le

revêtement de protection thermique. A titre d'exemple, le polyuréthane peut être un pré-polymère du type à terminaison isocyanate. De préférence, ce pré-polymère de polyuréthane résulte de la réaction d'un polyéther avec du diphenyl-méthane-diisocyanate. Le polyuréthane est
5 dosé et mélangé dans la tête de coulée 14 avec des agents de polymérisation dans lequel ont été préalablement dispersées des charges spécifiques. A cet effet, le polyuréthane, le ou les différents agents de polymérisation (catalyseurs) et la ou les différentes charges sont chacun stockés dans un récipient qui leur est propre. A l'aide des conduits et des
10 pompes doseuses reliées à ces récipients, il est alors possible d'acheminer les composants voulus en quantité et à débit voulu vers la tête de coulée. Ainsi, le dosage des composants peut varier en continu sans pour autant interrompre la coulée du mélange obtenu. Le ou les agents de polymérisation sont choisis pour leurs caractéristiques rhéologiques et de
15 polymérisation de façon que le polyuréthane passe d'un état sensiblement liquide à sa sortie de la tête de coulée à un état suffisamment visqueux pour adhérer à la surface externe du mandrin 2 sans couler hors de celle-ci. Le « temps de prise » du mélange ainsi obtenu doit donc être très court. Par exemple, on pourra utiliser comme agents de polymérisation
20 des amines et/ou des polyols. De plus, on choisira de préférence des charges pulvérulentes ou fibreuses. Les charges pulvérulentes peuvent être de type silice et/ou un trioxyde d'antimoine et/ou des composés chlorés et/ou des microballons de verres et/ou des microballons de silice et/ou des microballons acrylonitrile. Les charges fibreuses peuvent être
25 discontinues de type aramide et/ou de type cellulosique.

Par ailleurs, il est possible d'ajuster le dosage des différents composants formant le mélange au cours de la coulée de celui-ci, par exemple dans le but de réaliser des revêtements ayant plusieurs couches superposées présentant chacune des formulations différentes de mélange,
30 le passage d'une formulation à une autre pouvant être progressif ou non.

L'étape b) du procédé consiste à revêtir la surface externe du mandrin 2 par la coulée en continu en spires jointives d'un ruban 18 de mélange ainsi obtenu. Le mélange coule à la sortie de la tête de coulée 14 sur la surface externe du mandrin et forme ainsi un ruban 18 continu. Le
35 « temps de prise » du polyuréthane étant rendu très court par l'ajout des agents de polymérisation, le ruban 18 de mélange se gélifie pour devenir

visqueux et pour ne pas couler lors de la rotation continue du mandrin. Grâce à l'ajustement en cours de coulée du dosage des différents ingrédients formant le mélange (tels que le taux des différents agents de polymérisation) et des paramètres de fonctionnement du dispositif de revêtement (tels que la vitesse de rotation du mandrin 2, la vitesse d'avance du chariot 12 ou encore le débit de mélange à la sortie de la tête de coulée 14), il est ainsi possible d'obtenir la coulée d'un ruban 18 en spires parfaitement jointives formant un revêtement d'épaisseur régulière et calibrée sur toute la surface externe du mandrin. Il est toutefois également possible de déposer des épaisseurs variables sur des surfaces aussi bien cylindriques que sphériques. De plus, dans le cas de la réalisation d'un revêtement de protection thermique de forte épaisseur, il est également possible d'effectuer la dépose en plusieurs passages successifs tout en gardant le caractère continu et automatisé du procédé.

Au cours de l'étape c) du procédé, le revêtement ainsi obtenu est pré-polymérisé. Cette étape de pré-polymérisation s'effectue à pression ambiante, et avantageusement à température ambiante. Elle ne nécessite donc pas d'autoclave ce qui réduit considérablement les coûts de mise en œuvre du procédé. Cette phase de pré-polymérisation permet au revêtement de passer d'un état sensiblement visqueux à un état suffisamment polymérisé pour être sollicité mécaniquement, par exemple au cours d'étapes ultérieures d'usinage ou de sur-bobinage. Ce changement d'état du revêtement peut se comprendre par le fait que le polyuréthane liquide est mélangé avec un ou plusieurs catalyseurs de polymérisation.

Par ailleurs, il peut être prévu, postérieurement à cette étape de pré-polymérisation, d'usiner le revêtement afin d'adapter son profil extérieur au profil requis pour le dépôt et l'adhésion de l'enveloppe résistante du propulseur.

Une ultime étape de polymérisation par cuisson du revêtement ainsi pré-polymérisé peut être prévue. Cette cuisson du revêtement s'effectue également sous pression ambiante en étuve. Elle permet de conférer au revêtement ses propriétés mécaniques et thermiques optimales. La cuisson peut être assurée avant le dépôt et l'adhésion de l'enveloppe résistante du propulseur (notamment lorsque celle-ci est métallique) ou après le dépôt et l'adhésion de celle-ci. En particulier,

lorsque l'enveloppe résistante du propulseur est réalisée par enroulement
filamentaire d'un matériau fibreux préimprégné (par exemple bobinage
d'un fil de carbone, de verre ou de polyaramide imprégné d'une résine
thermodurcissable non polymérisée) sur la surface externe du revêtement,
5 il est avantageux de réaliser la polymérisation du revêtement
simultanément avec la phase de polymérisation d'un tel bobinage
filamentaire. Dans ce cas, l'étape de polymérisation simultanée peut
permettre en outre d'obtenir la liaison entre le revêtement et la structure
composite par l'intermédiaire d'un agent d'adhésion préalablement
10 déposé sur la surface externe du revêtement.

Le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus en
référence à la figure est mis en œuvre par un dispositif qui forme un
revêtement interne par coulée d'un ruban sur la surface externe d'un
mandrin en rotation, l'enveloppe résistante du propulseur étant
15 postérieurement déposée et adhésivée sur le revêtement ainsi formé. Le
procédé selon l'invention s'applique également à un dispositif qui forme le
revêtement interne par coulée d'un ruban directement sur la surface
interne de l'enveloppe résistante du propulseur. Dans ce cas, l'enveloppe
creuse de la structure du propulseur, métallique ou avantageusement en
20 matériau composite polymérisé, est préalablement réalisée au revêtement
de protection thermique puis mise en rotation entre une poupée motrice
et un bâti mobile. Le dispositif de revêtement comprend également une
tête de coulée pouvant se déplacer à l'intérieur de l'enveloppe du
propulseur, le long de son axe longitudinal. Le procédé de réalisation du
25 revêtement de protection thermique est identique à celui décrit
précédemment. Préalablement à l'étape de coulée en continu d'un ruban
en spires jointives de mélange, la surface interne de l'enveloppe du
propulseur est dégraissée et traitée à l'aide d'un agent d'adhésion. Une
fois la surface interne de l'enveloppe résistante revêtue, le revêtement
30 obtenu est pré-polymérisé à température et pression ambiante, puis
éventuellement usiné. Le revêtement peut être également soumis à une
polymérisation en étuve. Dans cette configuration, le procédé selon
l'invention génère également un gain en terme de réduction des coûts de
réalisation.

35 De même, le procédé selon l'invention peut s'appliquer à la
réalisation d'un revêtement de protection thermique externe pour

structure de propulseur. Un tel revêtement externe est déposé et adhérisé sur une surface externe de l'enveloppe résistante de la structure du propulseur. Ce revêtement de protection thermique externe peut être utilisé soit seul, soit en combinaison avec un revêtement de protection thermique interne. Dans le cas d'une enveloppe résistante en matériau composite munie à la fois d'un revêtement interne et d'un revêtement externe, il est avantageux de réaliser la polymérisation des deux revêtements simultanément avec la phase de polymérisation du bobinage filamentaire de l'enveloppe résistante.

L'adhésion entre le ou les revêtements de protection thermique et l'enveloppe résistante de la structure de propulseur est obtenue soit à l'aide d'un agent d'adhésion de type connu soit en utilisant un film de polyuréthane adhésif. Dans ce dernier cas, un tel film est obtenu par un dosage du polyuréthane formulé spécialement comme adhésif dans la tête de coulée 14 et son dépôt est réalisé par coulée d'un ruban continu en spires jointives, selon le procédé de l'invention. Cette solution permet d'éviter l'utilisation de certains agents d'adhésion connus tels que les isocyanates déposés à l'aide d'un pistolet qui posent des problèmes de sécurité et d'environnement car nécessitant l'emploi de solvants.

Des exemples de réalisation du procédé selon l'invention ont été réalisés dans les conditions suivantes :

Exemple 1 (revêtement en polyuréthane chargé en silice) :

Les différents constituants définis dans le tableau I ci-dessous ont été dosés puis mélangés dans la tête de coulée 14 du dispositif de coulée illustré par la figure.

Tableau I

Constituants	Parties en poids
Pré-polymère MDI – Polyéther	100
Polytétrahydrofurane	510
Mélange d'amines	27,7
Silice traitée silane	179
Catalyseur	0,4

Le mélange obtenu a été déposé par la coulée en continu d'un ruban en spires jointives sur la surface externe d'un mandrin cylindrique en rotation (mandrin de diamètre 0,3 m et de longueur 1 m). Le débit de coulée du mélange, la vitesse de rotation du mandrin et la vitesse de déplacement de la tête de coulée ont été réglés de façon à déposer en deux passes successives de 5 mm un revêtement d'épaisseur uniforme de 10 mm. Après une pré-polymérisation de deux jours environ à température ambiante et une polymérisation de deux heures à 140°C (afin de simuler le cycle de polymérisation d'une enveloppe résistante en matériau composite), le revêtement I ainsi réalisé a été désassemblé de son mandrin afin de subir certains tests de résistance propre aux protections thermiques internes, à savoir : résistance mécanique en traction, résistance thermique (conductivité thermique et chaleur spécifique) et tests des caractéristiques en tir (mesure de la vitesse d'érosion sous l'agression thermique et mécanique des gaz de combustion d'un propergol). Les résultats de ces tests sont exposés dans le tableau II ci-dessous, en comparaison avec un revêtement II classique de protection thermique réalisé à base de caoutchouc gomme EPDM chargé en silice.

Tableau II

Caractéristiques	Revêtement I	Revêtement II
Densité	1,17	1,1
Résistance à la rupture en traction (MPa)	17,1	13
Allongement à la rupture en traction (%)	380	400
Module sécant en traction à 100% d'allongement (MPa)	4,6	4
Conductivité thermique (W/m/°C)	0,26	0,25
Chaleur spécifique (J/°K/g)	1,76	1,8
Vitesse d'érosion en tir (mm/s)	0,14	0,13

D'après les résultats énumérés dans ce tableau, on remarque que les caractéristiques en résistance du revêtement I obtenu selon le procédé de

l'invention sont très proches de celles du revêtement II classiquement obtenu.

5 Exemple 2 (revêtement à faible densité en polyuréthane chargé de microballons en verre) :

Les différents constituants définis dans le tableau III ci-dessous ont été dosés puis mélangés dans la tête de coulée 14 du dispositif de coulée illustré par la figure.

10

Tableau III

Constituants	Parties en poids
Pré-polymère MDI – Polyéther	100
Polytétrahydrofurane	510
Mélange d'amines	27,7
Microballons de verre (densité 0,2)	96
Catalyseur	0,4

Les conditions, les outils de dépose et les étapes de pré-polymérisation du mélange ainsi obtenu sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple 1.

15 Après ces étapes, le revêtement III ainsi réalisé a été désassemblé de son mandrin afin de subir des tests analogues à ceux réalisés précédemment. Les résultats sont consignés dans le tableau IV ci-dessous.

Tableau IV

Caractéristiques	Revêtement III
Densité	0,68
Résistance à la rupture en traction (MPa)	8
Allongement à la rupture en traction (%)	440
Module sécant en traction à 100% d'allongement (MPa)	4,6
Conductivité thermique (W/m/°C)	0,15
Chaleur spécifique (J/°K/g)	1,75

Les densités mesurées sur des prélèvements effectués en différents points du revêtement III sont d'environ 0,68 ce qui est proche de la densité théorique (0,66) calculée sur la base du taux et de la densité des différents constituants. Ceci montre que les microballons de verre sont peu affectés durant toutes les phases de mélangeage des différents constituants. Par ailleurs, aucun défaut de matière de type bulle ou de mauvaise adhésion entre les deux couches n'a été relevé.

10 Exemple 3 (revêtement avec superposition de couches correspondant à différentes formulations) :

Les différents constituants de la formulation définie dans l'exemple 1 ont été dosés puis mélangés dans la tête de coulée du dispositif de coulée. Le mélange obtenu a été déposé par la coulée en continu d'un ruban en spires jointives sur la surface externe d'un mandrin cylindrique en rotation (mandrin de diamètre 0,3 m et de longueur 1 m). Le débit de coulée du mélange, la vitesse de rotation du mandrin et la vitesse de déplacement de la tête de coulée ont été réglés de façon à déposer en une passe une couche d'épaisseur 5 mm. Après une pré-polymérisation d'une heure à température ambiante, le procédé a été réitéré avec les constituants de la formulation définie dans l'exemple 2. La coulée de ce mélange a été effectuée en deux passes successives de 5 mm chacune afin d'obtenir une couche d'épaisseur 10 mm. Après une pré-polymérisation de deux jours à température ambiante, puis polymérisation de deux heures à 140°C (afin de simuler le cycle de polymérisation d'une enveloppe résistante en matériau composite), le revêtement ainsi réalisé a été désassemblé de son mandrin afin de subir divers tests. Les épaisseurs de la couche ayant la formulation de l'exemple 1 varient entre 4,6 et 5,2 mm. De même, les épaisseurs de la couche ayant la formulation de l'exemple 2 sont comprises entre 9,3 et 10,1 mm. Aucun défaut de type bulle ou de mauvaise adhésion entre les couches n'a été décelé.

Exemple 4 (revêtement en polyuréthane chargé en silice revêtu d'une enveloppe résistante en carbone époxy) :

5 Les différents constituants de la formulation définie dans l'exemple 1 ont été dosés puis mélangés dans la tête de coulée du dispositif de coulée. Le mélange obtenu a été déposé par la coulée en continu d'un ruban en spires jointives sur la surface externe d'un mandrin cylindrique en rotation (mandrin de diamètre 0,3 m et de longueur 1 m). Le débit de coulée du
10 mélange, la vitesse de rotation du mandrin et la vitesse de déplacement de la tête de coulée ont été réglés de façon à déposer en une passe une couche d'épaisseur 5 mm. Après une pré-polymérisation de sept jours à température ambiante (afin de simuler de façon réaliste dans le cadre d'un cycle industriel un temps d'attente maximum entre la dépose du
15 revêtement de protection thermique et le bobinage filamentaire d'une structure en composite), une fibre de carbone imprégnée par voie humide d'une résine d'époxy de classe 120°C est bobinée en circonférentiel sur le revêtement sur une épaisseur de 4 mm environ. Après bobinage, le mandrin ainsi équipé est mis en étuve ventilée pour un cycle de
20 polymérisation consistant en une montée en température de 1° par minute jusqu'à 140°C, suivie d'un plateau de deux heures à 140°C et d'une descente en température de 1° par minute. Dans la structure ainsi obtenue, sont prélevées par usinage des éprouvettes de 25 mm de large, d'épaisseur environ 9 mm et de longueur curviligne d'environ 300 mm. Sur
25 ces éprouvettes, l'adhésion entre le revêtement de protection thermique et l'enveloppe résistante a été testée à l'aide d'un outillage spécifique de traction et par un test de pelage avec un angle de 90° environ entre l'enveloppe et la languette de revêtement par le biais de laquelle la traction s'exerce. Dans ces conditions d'essais, l'effort de traction à
30 exercer pour désassembler le revêtement de l'enveloppe est supérieur à 25 daN, ce qui correspond à une bonne adhésion entre ces deux éléments.

La présente invention présente de nombreux avantages, et notamment :

35 - elle fait appel à une série d'opérations automatiques qui se succèdent de façon continue. En effet, les dispositifs de revêtement utilisés permettent

d'assurer en opérations continues le dosage et le mélangeage des ingrédients et la coulée du mélange obtenu. La pré-polymérisation du revêtement obtenu ne nécessite pas de mise en étuve ce qui permet d'utiliser le même support pour l'éventuelle phase de polymérisation ;

- 5 - elle conduit à des cycles courts de réalisation, réduit le temps de mise en œuvre et l'outillage nécessaire et diminue donc les coûts de réalisation du revêtement. Le nombre de postes de travail est en particulier réduit puisque à partir d'un poste unique, il est possible de mettre en œuvre les étapes de revêtement, d'usinage, de pré-polymérisation et d'un éventuel
- 10 bobinage. Il n'est en outre pas nécessaire de désassembler le revêtement de son support afin de procéder à l'étape de polymérisation ce qui simplifie cette étape du procédé. Lorsque l'enveloppe résistante du propulseur est réalisée par bobinage filamentaire d'un matériau composite, il est également possible d'utiliser directement le mandrin
- 15 servant ultérieurement à cette étape de bobinage. Ainsi, il est envisageable de réaliser des grandes structures de propulseur ;
- elle permet d'obtenir un revêtement de protection thermique ayant des caractéristiques améliorées. En effet, il est possible de réaliser des revêtements ayant plusieurs couches superposées de composition
- 20 différente (comme décrit dans l'exemple 3). Par exemple, on pourra déposer une première couche d'épaisseur adéquate et formulée spécifiquement pour présenter une bonne résistance à l'ablation vis-à-vis de l'agression thermique et mécanique engendrée par la combustion des gaz et une seconde couche, superposée à la première, formulée
- 25 spécialement pour présenter une faible densité et une faible conductivité thermique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation d'un revêtement de protection thermique d'une structure de propulseur, caractérisé en ce qu'il consiste à :
- doser et mélanger de façon continue (14) au moins un polyuréthane avec un mélange d'agents de polymérisation dans lequel ont été préalablement dispersées des charges spécifiques ;
 - revêtir une surface de support cylindrique (2) en rotation par la coulée en continu d'un ruban (18) en spires jointives de mélange ainsi obtenu ; et à
 - pré-polymériser à pression ambiante le revêtement ainsi obtenu de sorte que ledit polyuréthane devienne suffisamment polymérisé pour être sollicité mécaniquement.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polyuréthane est à terminaison isocyanate, lesdits agents de polymérisation sont des amines et/ou des polyols et lesdites charges spécifiques sont pulvérulentes ou fibreuses.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit polyuréthane est issu de la réaction d'un polyéther avec du diphenyl-méthane-diisocyanate.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la coulée en continu dudit ruban (18) de mélange est ajustée de façon à obtenir un revêtement d'épaisseur variable sur toute ladite surface de support.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le dosage dudit polyuréthane et dudit mélange d'agents de polymérisation et de charges varie de façon à obtenir un premier et au moins un second mélange différent du premier.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit revêtement de la surface de support est obtenu par une première coulée

d'un ruban (18) dudit premier mélange et par au moins une seconde coulée, superposée à la première, d'un ruban dudit second mélange.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape consistant à pré-polymériser à pression ambiante ledit revêtement s'effectue à température ambiante.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape d'usinage dudit revêtement pré-polymérisé à un profil extérieur voulu.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de polymérisation dudit revêtement pré-polymérisé.

20 10. Procédé de réalisation d'une structure de propulseur comprenant une enveloppe résistante munie d'un revêtement interne et/ou d'un revêtement externe de protection thermique, caractérisé en ce que ledit revêtement de protection thermique est réalisée selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

25 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'un revêtement interne de protection thermique est réalisé sur une surface externe d'un mandrin (2), ladite enveloppe résistante du propulseur étant déposée et adhésivée sur une surface externe dudit revêtement de protection thermique.

30 12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'un revêtement interne de protection thermique est déposé et adhésivé sur une surface interne de ladite enveloppe résistante après l'obtention de cette dernière.

35 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'un revêtement externe de protection thermique est déposé et adhésivé sur une surface externe de ladite enveloppe résistante.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'adhésion entre ladite enveloppe résistante et le ou les revêtements de protection thermique est réalisée à l'aide d'un agent d'adhésion.

5

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'adhésion entre ladite enveloppe résistante et ledit revêtement de protection thermique est réalisée à l'aide d'un film de polyuréthane adhésif obtenu par coulée en continu d'un ruban en spires jointives.

10

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que ladite enveloppe résistante du propulseur est métallique.

15

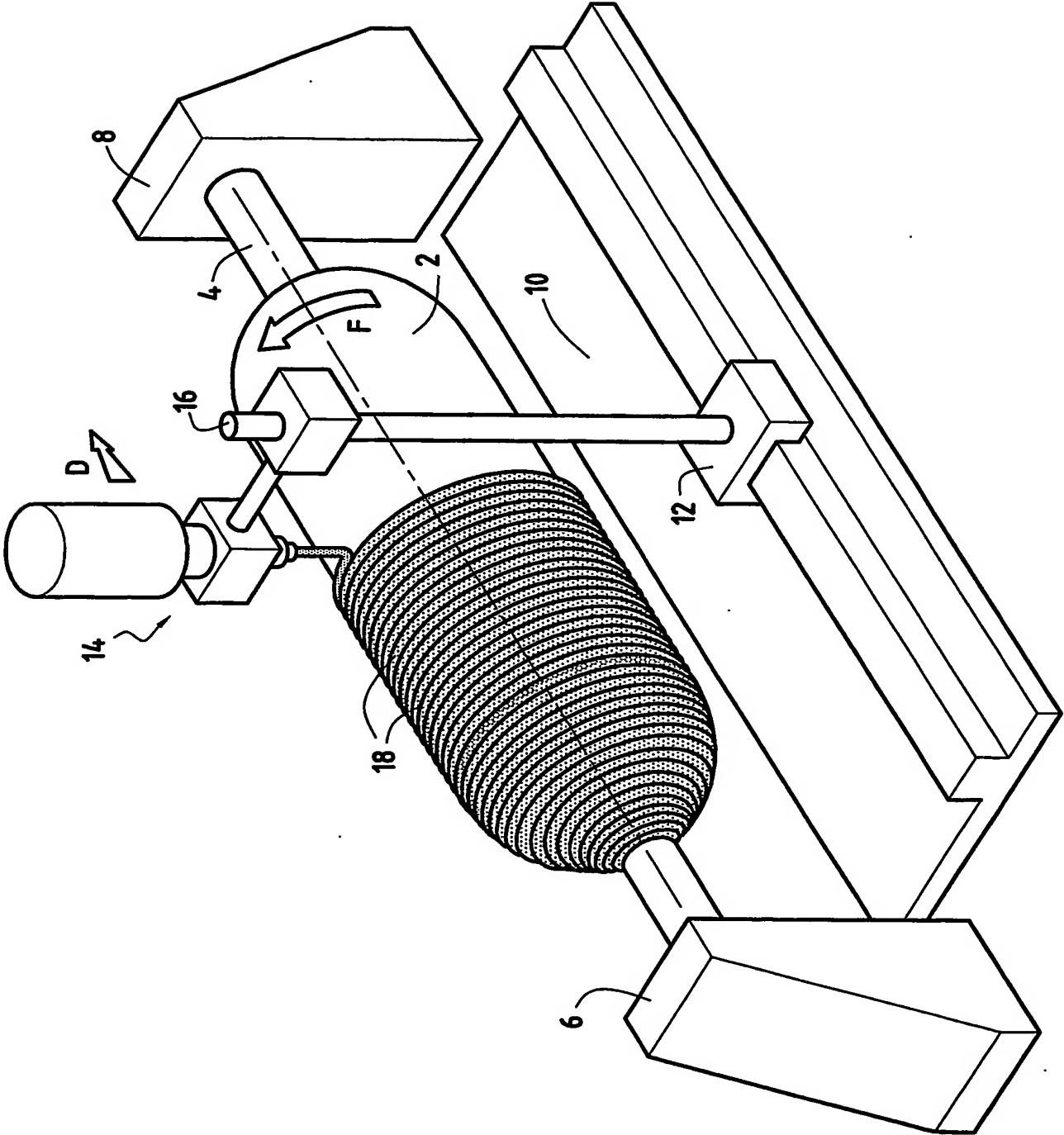
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que ladite enveloppe résistante du propulseur est obtenue par enroulement filamentaire d'un matériau fibreux préimprégné.

20

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le ou les revêtements de protection thermique et ledit enroulement filamentaire sont simultanément polymérisés.

19. Structure de propulseur à propergol solide, caractérisée en ce qu'elle est réalisée selon l'une quelconque des revendications 10 à 18.

25



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 03/03763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C53/60 F02K9/34 F16L59/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C F02K F17C F16L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 695 959 A (KEITH DONALD GEORGE ET AL) 3 October 1972 (1972-10-03) column 6, line 70 - column 7, line 18; claims 1-3,5,6	1-7,9-18
A	US 3 916 953 A (MORII KENJI ET AL) 4 November 1975 (1975-11-04) column 2, line 55 - column 3, line 3; claims 1,7,8,10	1-6,10, 15
A	US 3 553 978 A (WILLIAMS CHARLES W) 12 January 1971 (1971-01-12) the whole document	1-10
A	FR 2 673 141 A (AEROSPATIALE) 28 August 1992 (1992-08-28) page 1, column 7 - page 2, column 2; claims 1-10	1-10
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2004

Date of mailing of the international search report

24/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Foulger, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

FR 03/03763

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 193 917 B1 (DELAY THOMAS K) 27 February 2001 (2001-02-27) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

FR 03/03763

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3695959	A	03-10-1972	BE 746385 A1	24-08-1970
			DE 2008351 A1	10-09-1970
			DK 135657 B	06-06-1977
			ES 376892 A1	01-05-1972
			FR 2032394 A5	27-11-1970
			GB 1295881 A	08-11-1972
			NL 7002421 A	27-08-1970
			SE 359769 B	10-09-1973
			ZA 7001022 A	29-09-1971
US 3916953	A	04-11-1975	JP 49036510 U	01-04-1974
			JP 49087564 U	30-07-1974
			DE 2331643 A1	17-01-1974
			GB 1417897 A	17-12-1975
US 3553978	A	12-01-1971	NONE	
FR 2673141	A	28-08-1992	FR 2673141 A1	28-08-1992
US 6193917	B1	27-02-2001	US 6158605 A	12-12-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
FR 03/03763

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B29C53/60 F02K9/34 F16L59/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B29C F02K F17C F16L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 695 959 A (KEITH DONALD GEORGE ET AL) 3 octobre 1972 (1972-10-03) colonne 6, ligne 70 - colonne 7, ligne 18; revendications 1-3,5,6	1-7,9-18
A	US 3 916 953 A (MORII KENJI ET AL) 4 novembre 1975 (1975-11-04) colonne 2, ligne 55 - colonne 3, ligne 3; revendications 1,7,8,10	1-6,10, 15
A	US 3 553 978 A (WILLIAMS CHARLES W) 12 janvier 1971 (1971-01-12) le document en entier	1-10
A	FR 2 673 141 A (AEROSPATIALE) 28 août 1992 (1992-08-28) page 1, colonne 7 - page 2, colonne 2; revendications 1-10	1-10
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Foulger, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

/FR 03/03763

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 6 193 917 B1 (DELAY THOMAS K) 27 février 2001 (2001-02-27) le document en entier -----</p>	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête Internationale No
/FR 03/03763

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 3695959	A	03-10-1972	BE	746385 A1	24-08-1970
			DE	2008351 A1	10-09-1970
			DK	135657 B	06-06-1977
			ES	376892 A1	01-05-1972
			FR	2032394 A5	27-11-1970
			GB	1295881 A	08-11-1972
			NL	7002421 A	27-08-1970
			SE	359769 B	10-09-1973
			ZA	7001022 A	29-09-1971
US 3916953	A	04-11-1975	JP	49036510 U	01-04-1974
			JP	49087564 U	30-07-1974
			DE	2331643 A1	17-01-1974
			GB	1417897 A	17-12-1975
US 3553978	A	12-01-1971	AUCUN		
FR 2673141	A	28-08-1992	FR	2673141 A1	28-08-1992
US 6193917	B1	27-02-2001	US	6158605 A	12-12-2000